

明 細 書

ポリオキシメチレン樹脂組成物およびその成形体

技術分野

- [0001] 本発明は、ポリオキシメチレン樹脂に優れた柔軟性、制振・消音性、高負荷条件下での摩擦摩耗性および耐オイル性を付与した樹脂組成物に関する。本発明の樹脂組成物は精密機器、家電・OA機器、自動車、工業材料及び雑貨などにおける部品に好適である。

背景技術

- [0002] ポリオキシメチレン樹脂はバランスのとれた機械的性質と優れた摩擦摩耗性能をもつエンジニアリング樹脂として、各種の機構部品をはじめ、OA機器などに広く用いられている。しかしながら、ポリオキシメチレン樹脂は柔軟性や耐衝撃性の面で十分なレベルではない。このため、ポリオキシメチレン樹脂とエラストマーを組成物とする試みがなされている。具体的には、ポリオキシメチレン樹脂にポリウレタン樹脂を配合する技術(例えば、特許文献1(特許文献2に相当)、特許文献3(特許文献4に相当))、ポリオキシメチレン樹脂にオレフィン系エラストマーとポリウレタンを配合する技術(例えば、特許文献5(特許文献6に相当))、ポリアセタール樹脂に多層インターポリマーと熱可塑性ポリウレタンを配合する技術(例えば、特許文献7(特許文献8に相当))、ポリオキシメチレンに熱可塑性ポリウレタンとポリエーテルブロックコポリアミドを配合する技術(例えば、特許文献9(特許文献10に相当))などが示されている。これらの技術の中で、ポリウレタンを添加する技術が広く実用化されている。しかし、これらの組成物は制振性能を有せず、さらに摺動性能も著しく劣るため制振・消音を目的とする用途には使用されなかった。
- [0003] この制振・消音を目的とする用途へ展開として、制振性を有する樹脂を添加する技術として、熱可塑性ポリウレタンブロックと共役ジエン化合物単位と芳香族ビニル化合物単位のブロックからなる樹脂とポリアセタール樹脂からなる組成物(例えば、特許文献11)が示されている。しかし、この材料は制振性能を有しているが摺動性能が劣るため消音効果は小さかった。上記の問題を解決するための技術として、ポリオキシメ

チレン樹脂、60℃以下に $\tan \delta$ の主分散のピークを有する高分子化合物及びシリコングラフト化ポリオレフィン系樹脂からなる組成物(特許文献12(特許文献13に相当))が提案されている。そこでは、60℃以下に $\tan \delta$ の主分散のピークを有する高分子化合物として、芳香族ビニル化合物と共重合可能なジエンモノマーとからなるポリマーが示されている。その好ましい例としてはスチレンセグメント(a)とイソプレンもしくはイソプレン-ブタジエンからなるセグメント(b)から構成されるブロックポリマーが例示され、実施例も同様のブロックポリマーが使用されている。このブロックポリマーを用い、さらにシリコン成分の添加で撓動性を改良することで制振・消音効果は十分認められるが、高負荷条件での軸穴融着性や耐オイル性の点で十分ではなかった。

一方、本願で用いた、水素添加された芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも一個有する重合体は、特許文献14に記載されたポリマーである。該公報には組成物可能な樹脂としてポリオキシメチレン樹脂も示されているが、実施例を含め具体的な例示はない。

特許文献1:特開昭59-155453号公報

特許文献2:米国特許第4804716号明細書

特許文献3:特開昭59-145243号公報

特許文献4:米国特許第498725号明細書

特許文献5:特開昭54-155248号公報

特許文献6:米国特許第4277577号明細書

特許文献7:特開昭62-036451号公報

特許文献8:米国特許第4665126号明細書

特許文献9:特開昭63-280758号公報

特許文献10:欧州特許第290761号公報

特許文献11:特開平9-310017号公報

特許文献12:特開2002-194178号公報

特許文献13:米国特許第6750287号明細書

特許文献14:国際公開WO03/035705号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明の目的は、ポリオキシメチレン樹脂に優れた柔軟性、制振・消音性、高負荷条件下での摩擦摩耗性および耐オイル性を付与した樹脂組成物を提供することである。本発明の他の目的は、該樹脂組成物を成形及び／又は切削加工することによって得られる成形体を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者らは、ポリオキシメチレン樹脂に優れた柔軟性、制振・消音性能及び高負荷条件下での摩擦摩耗性能および耐オイル性を付与するために、各種の高分子化合物と潤滑剤等を検討した結果、本発明を完成させた。本発明の組成物は、OA機器、VTR機器、音楽・映像・情報機器、通信機器などの電気・電子部品、自動車内外装部品および工業雑貨に好適に用いられる。

すなわち、本発明は、以下の1〜17の発明に関する。

1. (A)ポリオキシメチレン樹脂；

(B)粘弾性スペクトルにおける $\tan \delta$ の主分散ピークが60℃以下の水素添加された芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも一個有する重合体；及び任意に、

(C)ポリオレフィン系樹脂を含み、

(A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して、(A)が10〜99.5重量部、(B)＋(C)が0.5〜90重量部の範囲であり、かつ(B)／(C)の重量比が100／0〜20／80の範囲である、ポリオキシメチレン樹脂組成物。

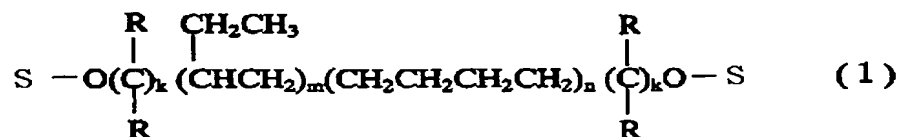
2. (A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して、さらに(D)シリコングラフト化ポリオレフィン樹脂 0.1〜30重量部を添加してなる、上記1項に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

3. (A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して、さらに(E)潤滑剤0.05〜20重量部および／または(F)無機充填材0.1〜150重量部を添加してなる、上記1または2項に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

4. (A)ポリオキシメチレン樹脂が、下記式(1)で表される数平均分子量10,000〜500,000のポリオキシメチレンブロック共重合体(A-1)である、上記1〜3項の何れ

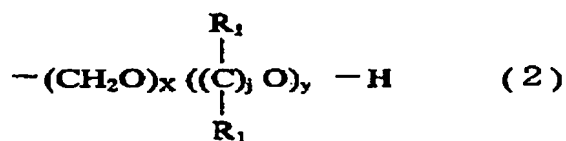
か1項に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

[化1]



(式中、S以外(以下Tブロックという)は、 $m=2\sim 98$ モル%、 $n=2\sim 98$ %、 $m+n=100$ モル%であり、 m は n に対してランダムあるいはブロックで存在し、数平均分子量500～10,000である両末端をヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエン残基(但し、Tブロックはヨウ素価 $20\text{g-I}_2/100\text{g}$ 以下の不飽和結合をもつもの)であつてもよい)である。 $k=2\sim 6$ から選ばれる整数であり、2つの k は各々同一であつても異なつてもよい。 R は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基からなる群から選ばれた基であつて、各々同一であつても異なつてもよい。Sブロックは、下記式(2)で表されるポリオキシメチレン共重合体残基である。

[化2]



(R_1 は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基からなる群から選ばれた基であつて、各々同一であつても異なつてもよい。 j は2～6から選ばれる整数である。 $x=95\sim 99.9$ モル%、 $y=5\sim 0.1$ モル%、 $x+y=100$ モル%、 y は x に対してランダムに存在する。式(1)中の2つのSブロックの平均の数平均分子量は5,000～250,000である。))

5. (A)ポリオキシメチレン樹脂が、オキシメチレン基を主たる繰り返し単位とし、炭素数2以上のオキシアルキレン基をオキシメチレン基に対して、0.1～10モル%を含有するポリオキシメチレン共重合体(A-2)と前記(A-1)との併用であり、その重量比(A-1)/(A-2)が100/0～10/90の範囲である、上記4項の何れか1項に記載の

ポリオキシメチレン樹脂組成物。

6. (B) 水素添加された芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも一個有する重合体が、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックB1(ビニル芳香族化合物の含有量が少なくとも90重量%以上である)と、少なくとも1個のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックB2(ビニル芳香族化合物の含有量が3重量%以上、90重量%未満である)とからなるブロック共重合体であり、

ビニル芳香族化合物の含有量が50-90重量%の範囲であり、かつ粘弾性スペクトルにおける $\tan \delta$ の主分散ピークが60℃-30℃の範囲である、上記1-5項の何れか1項に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

7. (C) ポリオレフィン系樹脂が、 α , β -不飽和カルボン酸及び/又はそれらの酸無水物による変性体である、上記1-6項の何れか1項に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

8. 上記1-7項の何れか1項に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物を成形、切削、または成形・切削加工して得られる成形体。

発明を実施するための最良の形態

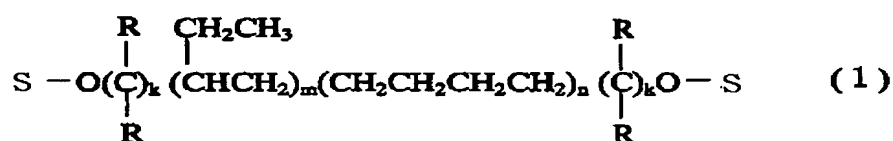
[0006] 本発明の(A)成分に用いられるポリオキシメチレン樹脂は、ホルムアルデヒド、またはその3量体であるトリオキサンや4量体であるテトラオキサンなどの環状オリゴマーを重合し、重合体の両末端をエーテル、エステル基により封鎖したホモポリマー;ホルムアルデヒドまたはその3量体であるトリオキサンや4量体であるテトラオキサンと、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1, 3-ジオキソラン、グリコールのホルマール、ジグリコールのホルマールなどを共重合させて得られた炭素数2-8のオキシアルキレン単位をオキシメチレンに対して、0. 1-40モル%を含有するオキシメチレンコポリマー;さらに分岐状分子鎖を有するもの;オキシメチレン単位からなるセグメント50重量%以上と異種セグメント50重量%以下とを含有するオキシメチレンブロックポリマーからなる群から選ばれる少なくとも一種である。

[0007] これらの中で好ましいポリオキシメチレン樹脂は、オキシメチレン基を主たる繰り返し単位とし、炭素数2以上のオキシアルキレン基をオキシメチレン基に対して、0. 1-1

0モル%、好ましくは0.1～5モル%、より好ましくは0.2～3モル%を含有するポリオキシメチレン共重合体(A-2)である。

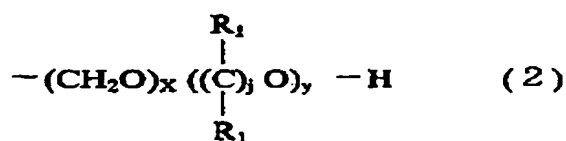
[0008] 特に好ましいポリオキシメチレン樹脂としては、下記式(1)で表される数平均分子量10,000～500,000であるポリオキシメチレンブロック共重合体(A-1)である。このポリオキシメチレンブロック共重合体(A-1)は、国際公開WO01/009213号公報に示す方法により製造することが可能である。

[化3]



(式中、S以外(以下Tブロックという))は、 $m=2\sim98$ モル%、 $n=2\sim98$ %、 $m+n=100$ モル%であり、 m は n に対してランダムあるいはブロックで存在し、数平均分子量500～10,000である両末端をヒドロキシアシル化された水素添加液状ポリブタジエン残基(但し、Tブロックはヨウ素価 $20\text{g-I}_2/100\text{g}$ 以下の不飽和結合をもつものであってもよい)である。 $k=2\sim6$ から選ばれる整数であり、2つの k は各々同一であっても異なってもよい。 R は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基からなる群から選ばれた基であって、各々同一であっても異なってもよい。Sブロックは、下記式(2)で表されるポリオキシメチレン共重合体残基である。

[化4]



(R_1 は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基からなる群から選ばれた基であって、各々同一であっても異なってもよい。 j は2～6から選ばれる整数である。 $x=95\sim99.9$ モル%、 $y=5\sim0.1$ モル%、 $x+y=100$ モル%、 y は x に対してランダムに存在する。式(1)中の2つのSブロックの平均の数平均

分子量は5,000～250,000である。))

- [0009] 上記ポリオキシメチレンブロック共重合体(A-1)は、オレフィン成分を含むポリマーとの相溶性改良に効果があり、その点では(A-1)の単独使用が最も効果がある。ポリオキシメチレン共重合体(A-2)と併用する場合は(A-1)/(A-2)の重量比が、100/0～10/90の範囲で任意に用いることが可能であり、100/0～20/80の範囲が好ましく、100/0～30/70の範囲が特に好ましい。
- [0010] また、本発明で用いるポリオキシメチレン樹脂のメルトフローレート(ASTM-D1238-57Tの条件で測定)は、成形加工の面から0.5g/10分以上であり、耐久性の面から100g/10分、好ましくは1.0～80g/10分、さらに好ましくは5～60g/10分、最も好ましくは7～50g/10分の範囲である。
- [0011] 本発明のポリオキシメチレン樹脂には、従来のポリオキシメチレン樹脂に使用されている安定剤、例えば熱安定剤、耐候(光)安定剤等を単独、またはこれらを組み合わせて用いることが出来る。熱安定剤としては、酸化防止剤、ホルムアルデヒドやギ酸の捕捉剤およびこれらの併用が効果を発揮する。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。
- [0012] ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、例えば、n-オクタデシル-3-(3'5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-テトラデシル-3-(3'5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1,6-ヘキサンジオールビス-(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、1,4-ブタンジオールビス-(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、トリエチレングリコールビス-(3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)である。
- [0013] また、テトラキス-(メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、3,9-ビス(2-(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、N,N'-ビス-3-(3'5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プリピオニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-テトラメチレンビス-3-(3'-メチル-5'-tert-

ーブチルー4-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、N, N'-ビス-(3-(3, 5-ジ-ーブチルー4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル)ヒドラジン、N-サリチロイル-N'-サリチリデンヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、N, N'-ビス(2-(3-(3, 5-ジ-ーブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)オキシアミド等がある。

[0014] これらヒンダードフェノール系酸化防止剤のなかでも、トリエチレングリコールービス-(3-(3-ーブチルー5-メチルー4-ヒドロキシフェニル)ープロピオネート)、テトラキス-(メチレン-3-(3', 5'-ジ-ーブチルー4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートメタン)が好ましい。

[0015] ホルムアルデヒドやギ酸の捕捉剤としては、(イ)ホルムアルデヒド反応性窒素を含む化合物および重合体、(ロ)アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、およびカルボン酸塩が挙げられる。

[0016] (イ)ホルムアルデヒド反応性窒素を含む化合物および重合体としては、ジシアンジアミド、メラミン、メラミンとホルムアルデヒドとの共縮合物、ポリアミド樹脂(例えばナイロン4-6、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12、ナイロン12、ナイロン6/6-6、ナイロン6/6-6/6-10、ナイロン6/6-12等)、ポリ-β-アラニン、ポリアクリルアミド等が挙げられる。これらの中では、メラミンとホルムアルデヒドとの共縮合物、ポリアミド樹脂、ポリ-β-アラニン、ポリアクリルアミドが好ましく、ポリアミド樹脂とポリ-β-アラニンがさらに好ましい。

[0017] (ロ)アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、およびカルボン酸塩としては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムもしくはバリウムなどの水酸化物、上記金属の炭酸塩、リン酸塩、珪酸塩、硼酸塩、カルボン酸塩が挙げられる。具体的にはカルシウム塩が最も好ましく、例えば、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、珪酸カルシウム、硼酸カルシウム、および脂肪酸カルシウム塩(ステアリン酸カルシウム、ミリスチン酸カルシウム等)が挙げられる。これら脂肪酸は、ヒドロキシル基で置換されていてもよい。これらの中では、脂肪酸カルシウム塩(ステアリン酸カルシウム、ミリスチン酸カルシウム等)が好ましい。

[0018] 耐候(光)安定剤としては、(イ)ベンゾトリアゾール系物質、(ロ)シュウ酸アニリド系

物質及び(ハ)ヒンダードアミン系物質が好ましい。

- [0019] (イ)ベンゾトリアゾール系物質としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3, 5-ジ-イソアミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3, 5-ビス-(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

好ましくは2-[2'-ヒドロキシ-3, 5-ビス-(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾールである。

- [0020] (ロ)シュウ酸アニリド系物質としては、例えば、2-エトキシ-2'-エチルオキサリクアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-*t*-ブチル-2'-エチルオキサリクアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキサリクアシッドビスアニリド等が挙げられる。これらの物質はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

- [0021] (ハ)ヒンダードアミン系物質としては、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアセトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンが挙げられる。

- [0022] また、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)-カーボネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-オキサレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピ

ペリジル)−マロネート、ビス(2, 2, 6, 6−テトラメチル−4−ヒペリジル)−セバケート、ビス(2, 2, 6, 6−テトラメチル−4−ヒペリジル)−アジペート、ビス(2, 2, 6, 6−テトラメチル−4−ヒペリジル)−テレフタレート、1, 2−ビス(2, 2, 6, 6−テトラメチル−4−ヒペリジルオキシ)−エタン、 α , α' −ビス(2, 2, 6, 6−テトラメチル−4−ヒペリジルオキシ)−p−キシレンが挙げられる。

- [0023] また、ビス(2, 2, 6, 6−テトラメチル−4−ヒペリジル)トリレン−2, 4−ジカルバメート、ビス(2, 2, 6, 6−テトラメチル−4−ヒペリジル)−ヘキサメチレン−1, 6−ジカルバメート、トリス(2, 2, 6, 6−テトラメチル−4−ヒペリジル)−ベンゼン−1, 3, 5−トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6−テトラメチル−4−ヒペリジル)−ベンゼン−1, 3, 4−トリカルボキシレート等が挙げられる。好ましくはビス(2, 2, 6, 6−テトラメチル−4−ヒペリジル)−セバケートである。上記ヒンダードアミン系物質はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

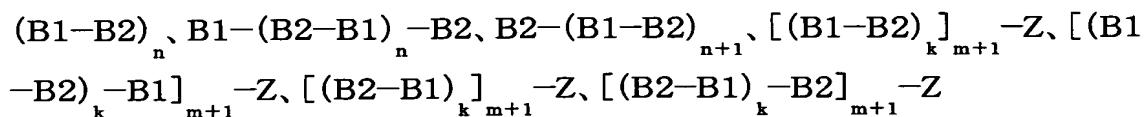
また上記ベンゾトリアゾール系物質、シュウ酸アニリド系物質及びヒンダードアミン系物質の組合せが最も好ましい。

- [0024] 本発明の樹脂組成物における安定剤の好ましい組み合わせは、「ヒンダードフェノール(特にトリエチレングリコール−ビス−[3−(3−*t*−ブチル−5−メチル−4−ヒドロキシフェニル)−プロピオネート]、テトラキス−[メチレン−3−(3', 5'−ジ−*t*−ブチル−4'−ヒドロキシフェニル)プロピオネートメタン])」、「ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体(特にポリアミド樹脂、ポリ− β −アラニン)」および必要により「アルカリ土類金属の脂肪酸塩(特に脂肪酸カルシウム塩)」の併用である。その添加量は、ポリオキシメチレン樹脂に対して、「ヒンダードフェノール」0.05〜0.5重量%、「ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体」0.01〜0.5重量%、及び必要により「アルカリ土類金属の脂肪酸塩(特に脂肪酸金属塩)」0.01〜0.3重量%の範囲が好ましい。また、耐候(光)安定剤を用いる場合は0.1〜3重量%の範囲での使用が好ましい。

- [0025] 本発明の樹脂組成物における(B)成分に用いられる、水素添加されたビニル芳香族化合物−共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体は、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのランダム共重合したブロックを必ず1個以上持った重合体を水素添加したものである。具体的には、(1)ビニル芳香族

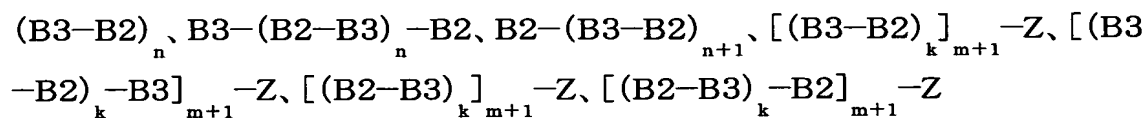
化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックB1(ビニル芳香族化合物の含有量が少なくとも90重量%以上である)と、少なくとも1個のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックB2(ビニル芳香族化合物の含有量が3重量%以上、90重量%未満である)とからなるブロック共重合体、(2)共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックB3(共役ジエン化合物の含有量が少なくとも97重量%以上である)と、少なくとも1個のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックB2(ビニル芳香族化合物の含有量が3重量%以上、90重量%未満である)とからなるブロック共重合体、(3)ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックB1(ビニル芳香族化合物の含有量が少なくとも90重量%以上である)と少なくとも1個のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックB2(ビニル芳香族化合物の含有量が3重量%以上、90重量%未満である)及び共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックB3(共役ジエン化合物の含有量が少なくとも97重量%以上である)とからなるブロック共重合体、(4)ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体が、挙げられる。

[0026] 上記したブロック共重合体中のランダム共重合体ブロックのビニル芳香族化合物は均一に分布していても、またはテーパー状に分布していてもよい。また該ランダム共重合体ブロックは、ビニル芳香族化合物が均一に分布しているブロックおよび／またはテーパー状に分布しているブロックがそれぞれ複数個共存していてもよい。また、該ランダム共重合体ブロックは、ビニル芳香族化合物含有量が異なるブロックが複数個共存していてもよい。この(1)ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックB1と、少なくとも1個のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックB2とからなるブロック共重合体としては、一般に下記構造を有するブロック共重合体が例示される。



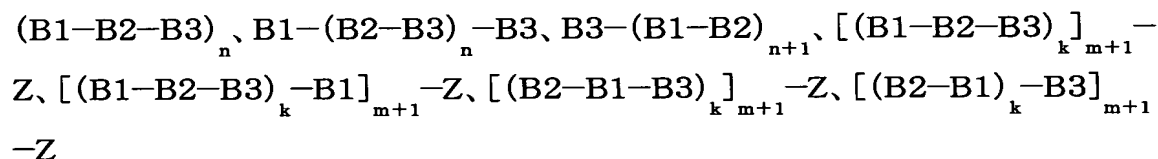
(上式において、Zはカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物の開始剤の残基を示す。n、kおよびmは1以上の整数、一般的には1-5である。)

[0027] さらに(2)共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックB3と、少なくとも1個のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックB2とからなるブロック共重合体としては、一般に下記構造を有するブロック共重合体が例示される。



(上式において、Zはカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物の開始剤の残基を示す。n、kおよびmは1以上の整数、一般的には1〜5である。)

[0028] そしてさらに、(3)ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックB1と少なくとも1個のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックB2及び共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックB3とからなるブロック共重合体としては、一般に下記構造を有するブロック共重合体が例示される。



(上式において、Zはカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物の開始剤の残基を示す。n、kおよびmは1以上の整数、一般的には1〜5である。)

[0029] 上記に挙げたこれらのビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体に用いるビニル芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルエチレン、N, N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン等があげられる。これらは二種以上を使用しても良く、特にスチレンが好ましい。共役ジエンは1対の共役二重結を有するジオレフィンであり、例えば1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソプレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどが挙げられる。特に一般的なものとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは二種以上を使用しても良い。

[0030] 水素添加されたビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体におけるビニル芳香族化合物の含有量は、通常3〜90重量%の中から好適に選ぶことが可能であり、好ましくは5〜88重量%、より好ましくは10〜86重量%である。なお、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体のビニル芳香族化合物の含有量が、50重量%以下、好ましくは40重量%以下の場合はゴムの様な弾性特性を示し、50重量%を超え、好ましくは60重量%を超える場合は柔軟な軟質樹脂的な特性を示す。本願の目的からは、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックB1(ビニル芳香族化合物の含有量が少なくとも90重量%以上である)と、少なくとも1個のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックB2(ビニル芳香族化合物の含有量が3重量%以上、90重量%未満である)とからなるブロック共重合体が好ましい。ビニル芳香族化合物の含有量は、50〜90重量%の範囲、好ましくは60〜88重量%の範囲、特に好ましくは62〜86重量%の範囲である。ビニル芳香族化合物の含有量は紫外分光光度計、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置等を用いて測定できる。以下、具体的な測定は、国際公開WO03/035705号公報に記載された測定方法に従って実施した。

[0031] また、上記に挙げたこれらの水素添加されたビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体における水素添加前の共役ジエン化合物の重合形式であるマイクロ構造は任意に選ぶことができる。例えば、1, 3-ブタジエンにおいては、1, 2-ビニル結合が2〜85%、好ましくは8〜85%、さらに好ましくは10〜85%である。また、イソプレンにおいては、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量が2〜85%、好ましくは3〜75%、さらに好ましくは3〜60%である。

[0032] そして、これら水素添加されたビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の分子量)は、100, 000〜1, 000, 000の範囲、好ましくは100, 000〜500, 000の範囲、さらに好ましくは13, 000〜400, 000の範囲、特に好ましくは150, 000〜300, 000の範囲である。分子量100, 000

を越えると耐ブロッキング性、損失係数、摩擦摩耗性能が良好となり、1, 000, 000 以下では成形加工性が良好となる。また、重量平均分子量と数平均分子量との比 (M_w/M_n) は成形加工性の点から1.5〜5.0が好ましく、さらに好ましくは1.6〜4.5、特に好ましくは1.8〜4.0が推奨される。

[0033] 本発明の樹脂組成物における(B)成分に対する水素添加量は、共役ジエン化合物に基づく二重結合の85%以上が水素添加されていることが耐ブロッキング性や摩擦摩耗性、熱エージング性の観点から望ましい。好ましくは90%以上、さらに好ましくは92%以上、特に好ましくは95%以上である。

[0034] 上記した、水素添加前の共役ジエン化合物重合体、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体は、炭化水素溶媒中で、有機リチウム化合物を重合開始剤として共役ジエン化合物、ビニル芳香族化合物をアニオン重合して得られる。かかる炭化水素溶媒としては、脂肪族、脂環式および芳香族炭化水素使用することができる。例えば、プロパン、イソブタン、*n*-ヘキサン、イソオクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。特に好ましい溶媒は*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼンであり、これらの溶媒は1種または2種以上の混合溶媒として用いても構わない。また、重合に使用する重合開始剤である有機リチウム化合物としては、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等のモノ有機リチウム化合物や、ジリチオメタン、1, 4-ジリチオブタン、1, 4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1, 2-ジリチオ-1, 2-ジフェニルメタン、1, 3, 5-トリリチオベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物が使用できる。これらは単独、または二種以上の混合物で使用することができる。これらの有機リチウム化合物の使用量は、目的とする共役ジエン化合物を含む重合体の数平均分子量に応じ、単分散ポリマー(重量平均分子量/数平均分子量=1)を前提とした計算で適宜選択できる。

[0035] そして、上記した共役ジエン化合物の重合形式であるマイクロ構造の1, 2-ビニル結合量、3, 4-ビニル結合量の増加調整、あるいはビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物共重合体鎖中のランダム性を調整するために、通常、エーテル類、第3級アミン類、アルカリ金属アルコキシド等の極性化合物を使用することができる。例えば、ジ

エチルエーテル、エチレングリコール・ジメチルエーテル、エチレングリコール・ジ n -ブチルエーテル、エチレングリコール・ n -ブチル- $tert$ -ブチルエーテル、エチレングリコール・ジ- $tert$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコール・ジメチルエーテル、トリエチレングリコール・ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、 α -メトキシメチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシベンゼン、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、カリウム- $tert$ -アミルオキシド、カリウム- $tert$ -ブチルオキシド等が挙げられる。これらの化合物は単独または2種以上の混合物として使用できる。かかる極性化合物の使用量は、有機リチウム化合物1モルに対して0モル以上、好ましくは0-300モルである。

[0036] 本発明において有機リチウム化合物を重合開始剤として共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物を共重合する方法は、バッチ重合であっても連続重合であっても、或いはこれらの組み合わせであってもよい。特に分子量分布を好ましく適正範囲に調整する上で連続重合方法が推奨される。重合温度は一般的に0-180°C、好ましくは30-150°Cである。重合に要する時間は条件により異なるが、通常は48時間以内である。特に好適には0.1-10時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマーおよび溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。さらに、重合系内は触媒およびリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどを混入しないように留意する必要がある。

[0037] また、前記重合終了時に2官能以上のカップリング剤を必要量添加してカップリング反応を行うことも出来るし、共重合体として重合体の少なくとも1つの重合体鎖に極性基含有原子団が結合した変性共重合体を用いることも出来る。極性原子団としては、例えば水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルビオニル基、酸ハロゲン物化基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、シ

ラノール基及びアルコキシケイ素基等からなる群から選ばれる極性基を少なくとも1種含有する原子団が挙げられる。変性共重合体は、共重体の重合終了時にこれらの極性基含有原子団を有する化合物を反応させることにより得られる。本発明で好ましい変性素水添共重合体は水酸基、エポキシ基、アミノ基、酸無水物基、カルボン酸基、アミド基、シラノール基及びアルコキシシラン基からなる群から選ばれる官能基を少なくとも1種有する原子団が結合している変性水添共重合体である。

- [0038] 未水素添加のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体(上記官能基で変性された変性共重合体を含む)に、炭化水素溶媒中で、水素添加触媒および水素ガスを添加して水素添加反応を行い、重合体中に存在する共役ジエン化合物に由来するオレフィン性不飽和結合を90%以下、好ましくは55%以下、より好ましくは20%以下まで低減化することにより、水素添加されたビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体を得ることができる。かかる水添反応は、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体に存在する共役ジエン化合物に由来するオレフィン性不飽和結合を低減化できるものであれば、その製法に制限は無く、いかなる製造方法でもよい。例えば、Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一水添触媒、Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩など遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、Ti、Ru、Rh、Zr等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。具体的な水添触媒としては、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特開昭60-220147号公報、特開昭61-33132号公報、特開昭62-207303号公報、英国特許第1020720号明細書、米国特許第3333024号明細書および同第4501857号明細書等に記載された触媒を使用することが出来る。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物、還元性有機金属化合物又はそれらの混合物が挙げられる。チタノセン化合物としては特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できる。具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の(置換)シクロペンタジエニル骨格、インデニル

骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上持つ化合物が挙げられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等が挙げられる。

[0039] 本発明において、水添反応は一般的に0〜200℃、より好ましくは30〜150℃の範囲、水添に使用される水素の圧力は0.1〜15MPa、好ましくは0.2〜10MPa、さらに好ましくは0.3〜5MPaが推奨される。また、水添反応は3分〜10時間、好ましくは10分〜5時間である。水添反応はバッチプロセス、連続プロセス、或いはこれらの組み合わせも可能である。これらの方法で得られる水添ポリマーの水素添加率に関しては、赤外線分光分析、核磁気共鳴分析等により容易に知ることができる。

[0040] これら、水素添加されたビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体は、粘弾性スペクトルにおける $\tan \delta$ の主分散ピークが60℃以下であることが必要である。粘弾性スペクトルにおける $\tan \delta$ の主分散ピークが60℃以下では、常温(23℃)付近での制振・消音性能が良好となる。さらに制振・消音性能の温度バランスから60〜30℃の範囲が好ましく、60〜20℃の範囲がさらに好ましく、50〜10℃の範囲が特に好ましい。 $\tan \delta$ の測定は、ARE Sダイナミックアナライザー(レオメトリックス・サイエンティフィック・エフ・イー(株)、日本国)を用い、ねじりモード(測定周波数:1Hz)で求めた。

[0041] 本発明の水素添加されたビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体は、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体、例えば、その無水物、エステル化合物、アミド化合物、イミド化合物でグラフト変性したものも使用することが出来る。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の具体的な例としては、無水マレイン酸、無水マレイン酸イミド、アクリル酸又はそのエステル、メタクリル酸またはそのエステル、エンドーシス-ビスクロ[2, 2, 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸またはその無水物などが挙げられる。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の付加量は、水素添加されたビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体100重量部当たり、0.01〜5重量部、好ましくは0.1〜2重量部の範囲である。

[0042] また、水素添加されたビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体は、あらかじめ有機過酸化物などによる架橋体として用いることも可能である。また、ゴム用軟化材として鉱物油系オイル(ナフテン系及び/またはパラフィン系)を用いることも可能である。

[0043] 本発明の樹脂組成物における(C)成分に用いられるオレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、メチルペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、ブタジエン、イソプレン、ノルボルネンなどの化合物の単独重合体/共重合体、それらの水素添加物、及び他の共重合可能な化合物との共重合体が挙げられる。具体的にはポリエチレン(高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン)、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、ポリブテン、ポリブタジエンの水素添加物、イソプレンの水素添加物、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体などがあげられる。さらに、これらを α , β -不飽和カルボン酸(アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ナジック酸)及び/又はそれらの酸無水物で(必要により過酸化物を併用して)変性した酸変性オレフィン系樹脂が挙げられる。また、これらのオレフィン化合物と酸無水物を共重合したものでもよい。これらの未変性オレフィン系樹脂と酸変性オレフィン系樹脂は2種類以上を併用することも可能である。

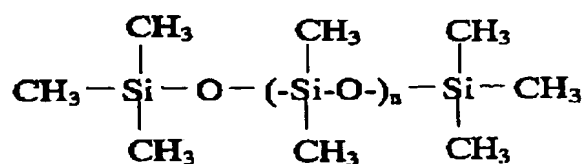
[0044] 本発明の樹脂組成物に使用する(C)成分は、その作用機構は解明出来ていないが、酸変性オレフィン系樹脂を用いる方が耐衝撃性やハクリの面から好ましい。その酸変性オレフィン系樹脂を用いる場合の酸変性率(変性に用いた酸のオレフィン系樹脂に対する重量割合)は3-0.01重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは2-0.05重量%の範囲、特に好ましくは1-0.1重量%の範囲である。酸変性率が3重量%を超えると、熱安定性が損なわれるため好ましくなく、0.01を越えると改良効果が発現される。この酸変性オレフィン系樹脂の酸変性率は、樹脂サンプルを熱キシレンで溶解し、フェノールフタレインを指示薬としてナトリウムメチラートで滴定して求め

ることができる。

- [0045] 本発明の樹脂組成物の(A)、(B)及び(C)成分の割合((A)、(B)及び(C)成分の合計を100重量部とした場合)は、(A)成分が10～99.5重量部に対して(B)+(C)成分が90～0.5重量部である。好ましくは(A)成分15～99.0重量部に対して(B)+(C)成分が85～1.0重量部、さらに好ましくは(A)成分20～98.0重量部に対して(B)+(C)成分が80～2.0重量部である。また、(B)、(C)成分の重量比は(B)/(C)が100/0～20/80の範囲であることが必要であり、100/0～30/70の範囲が好ましく、100/0～40/60の範囲がさらに好ましい。(B)及び(C)成分の合計に対する(B)成分の重量比率が、20重量%を超えると消音・制振効果が良好となる。
- [0046] また、本発明の樹脂組成物の(A)、(B)及び(C)成分の分散状態は、(A)成分が連続相をとり(B)成分と(C)成分が分散相として存在するケース、(B)と(C)成分が連続相をとり(A)成分が分散相として存在するケース、及び両者の中間段階とが存在するが何れでもかまわない。
- [0047] 本発明の樹脂組成物における(D)成分に用いられるシリコングラフト化ポリオレフィン樹脂は、シリコンガムとポリオレフィン系樹脂にシリコンガムをグラフト反応させた樹脂との混合物である。

シリコンガムは下式(3)に示される化合物である。

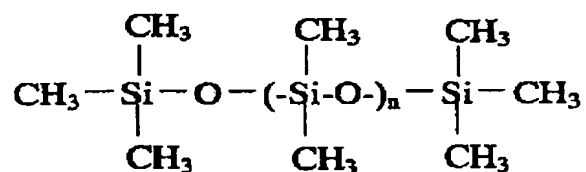
[化5]



(式中のメチル基は水素、アルキル基、フェニル基、エーテル基、エステル基や反応性置換基であるヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、カルビノール基、メタクリル基、メルカプト基、フェノール基、ビニル基、アリル基、ポリエーテル基、フッ素含有アルキル基などを有する置換基で置換されていてもよい。式中nは平均重合度を示し、n=1,000～10,000の範囲である。nが1,000未満や10,000を超える範囲は摺動性能が不十分なため好ましくない。

[0048] ポリオレフィン系樹脂にシリコンガムをグラフト反応させた樹脂は、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタアクリレート共重合体、エチレンエチルアクリレート共重合体、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン及びテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体などのポリオレフィン系樹脂(これらは必要により酢酸ビニルなどの少量のビニル系単量体を含有していてもよい。)に、以下の式(3)に示すポリジメチルシロキサンに代表される化合物をグラフト重合したものである。

[化6]



(式中のメチル基は水素、アルキル基、フェニル基、エーテル基、エステル基や反応性置換基であるヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、カルビノール基、メタクリル基、メルカプト基、フェノール基、ビニル基、アリル基、ポリエーテル基、フッ素含有アルキル基などを有する置換基で置換されていてもよく、グラフトのためにはビニル基又はアリル基を有する置換基、好ましくはビニル基を有することがより好ましい。平均重合度は $n=1,000 \sim 10,000$ の範囲である。 n が1,000未満や10,000を超える範囲は撹動性能が不十分なため好ましくない。)

[0049] このポリオレフィンにシリコンガムがグラフトした樹脂は、特公昭52-36898号公報(米国特許第3865897号明細書に相当)に示す様に、前述したポリオレフィン系樹脂とシリコンガムを特定の温度および剪断条件下で熔融混練することによって製造することが出来る。

また、同様の技術は特公昭56-1201号公報(米国特許第4252915号明細書に相当)や特開平1-230652号公報に詳細に示されている。また、ポリオレフィン系樹脂とシリコンガムを熔融混練するに際して、極微量の有機過酸化物を用いることも後述するグラフト率の範囲内であれば可能である。

[0050] 本発明の樹脂組成物におけるポリオレフィン系樹脂にシリコンガムをグラフト反応

させた樹脂は、ポリオレフィン系樹脂にシリコーンガムが緩やかに(シリコーン成分が架橋構造によりゴム弾性を生ずるほどの高度の架橋構造を持たず、かつシリコーン成分の摺動性能改良効果を損なわない範囲である)グラフトしていることが必要である。その指標としては、溶剤(トリクロロエチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素やトルエン及びキシレンなどの芳香族炭化水素)を用いた溶出試験により求められたシリコーンガムのグラフト率(添加シリコーン量から溶出シリコーン量を差し引いた量を添加シリコーン量で割った値(重量%))で示される。このグラフト率が95〜30重量%の範囲であることが必要である。好ましくは90〜40重量%、さらに好ましくは90〜50重量%の範囲である。

[0051] グラフト率が30重量%を下回ると、フリーのシリコーンガムが増えるため薄肉成形品ハクリが悪化するとともに溶剤接触後の摺動性が悪化するため好ましくない。また、95重量%を超えるとシリコーンガムの架橋が進むため摺動性が悪化するため好ましくない。

[0052] ポリオレフィン系樹脂にシリコーンガムをグラフト反応させた樹脂中のポリオレフィン系樹脂とシリコーンガムの比率は80/20〜20/80重量比の範囲であり、好ましくは70/30〜30/70重量比の範囲である。ポリオレフィンの比率が80重量比を超えると摺動性の改良効果が小さくなるため好ましくない。また、シリコーンガムが80重量比を超えるものは製造することが難しく、さらにグラフト率を保持することが困難になるため好ましくない。

また、原料に用いられるシリコーン化合物は、電気接点汚染の観点より環状低分子モノマーやオリゴマーの含有量を極力少なくしたものがより好ましい。

[0053] これら、ポリオレフィン系樹脂にシリコーンガムをグラフト反応させた樹脂はダウコーニング・アジア社からシリコーンマスターペレットとして市販されている。具体的にはSP-100、SP-110、SP-300、SP-310、SP-350などのグレードが挙げられる。

これらシリコーン化合物を用いる場合の配合割合は、(A)、(B)及び(C)からなる樹脂成分100重量部に対して、0.1〜30重量部であり、好ましくは0.3〜20重量部、さらに好ましくは0.3〜10重量部である。添加量が0.1重量部未満では摺動性の改良効果が不十分であり、30重量部を超えて添加すると、摩耗量が増加するとともに

成形品のハクリが悪化するため好ましくない。

- [0054] 本発明の樹脂組成物における(E)成分に用いられる潤滑剤は、アルコール、脂肪酸、アルコールと脂肪酸とのエステル、アルコールとジカルボン酸とのエステル、ポリオキシアルキレングリコール及び平均重合度が10〜500であるオレフィン化合物の中から選ばれる少なくとも一種である。
- [0055] 使用されるアルコールとしては1価アルコール、多価アルコールが含まれる。1価アルコールの例としてはオクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、ベヘニルアルコール、メリシルアルコール、ヘキシルデシルアルコール、オクチルドデシルアルコール、デシルミリスチルアルコール、デシルステアリルアルコール、ユニリンアルコールなどの飽和または不飽和アルコールがあげられる。
- [0056] 多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、トレイトール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルバイト、ソルビタン、ソルビトール、マンニトールがあげられる。
- [0057] 脂肪酸としては、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ナノデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸が挙げられる。かかる成分を含有してなる天然に存在する脂肪酸またはこれらの混合物等が挙げられる。
- これらの脂肪酸はヒドロキシ基で置換されていてもよい。また、合成脂肪族アルコールであるユニリンアルコールの末端をカルボキシル変性した合成脂肪酸でもよい。
- [0058] アルコールと脂肪酸のエステルとしては下記に示すアルコールと脂肪酸とのエステ

ルである。そのようなエステルに用いられるアルコールとしては1価アルコール、多価アルコールであり、例えば1価アルコールの例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、ベヘニルアルコール、メリシルアルコール、ヘキシルデシルアルコール、オクチルドデシルアルコール、デシルミリスチルアルコール、デシルステアリルアルコール、ユニリンアルコール等の飽和・不飽和アルコールが挙げられる。

- [0059] エステルに用いられる多価アルコールとしては、2〜6個の炭素原子を含有する多価アルコールであり、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルバイト、ソルビタン、ソルビトール、マンニトール等があげられる。
- [0060] エステルに用いられる脂肪酸としては、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ナノデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸が挙げられる。かかる成分を含有してなる天然に存在する脂肪酸またはこれらの混合物等が挙げられる。
- [0061] また、これらの脂肪酸はヒドロキシ基で置換されていてもよい。また、合成脂肪族アルコールであるユニリンアルコールの末端をカルボキシル変性した合成脂肪酸でもよい。これら、アルコール、脂肪酸、アルコールと脂肪酸のエステルの中では、炭素数1

2以上の脂肪酸とアルコールとのエステルが好ましく、炭素数12以上の脂肪酸と炭素数10以上のアルコールとのエステルがより好ましく、炭素数12〜30の脂肪酸と炭素数10〜30のアルコールとのエステルがさらに好ましい。

[0062] アルコールとジカルボン酸のエステルは、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、ベヘニルアルコール、メリシルアルコール、ヘキシルデシルアルコール、オクチルドデシルアルコール、デシルミリスチルアルコール、デシルステアリルアルコール、ユニリンアルコール等の飽和・不飽和の一般アルコールとシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカニン酸、ブラシリン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタコン酸等のジカルボン酸とのモノエステル、ジエステル及びこれらの混合物である。これらのアルコールとジカルボン酸のエステルの中では、炭素数10以上のアルコールとジカルボン酸とのエステルが好ましい。

[0063] ポリオキシアルキレングリコール化合物としては、3種類の化合物が挙げられる。第1のグループとしては、アルキレングリコールをモノマーとする重縮合物が挙げられる。例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールとプロピレングリコールのブロックポリマー等が挙げられる。これらの重合モル数の好ましい範囲は5〜1000、より好ましい範囲は10〜500である。

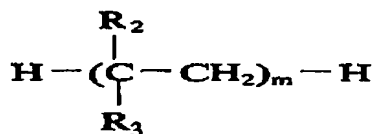
[0064] ポリオキシアルキレングリコール化合物の第2のグループは、第1のグループと脂肪族アルコールとのエーテル化合物である。例えば、ポリエチレングリコールオレイルエーテル(エチレンオキサイド重合モル数5〜50)、ポリエチレングリコールセチルエーテル(エチレンオキサイド重合モル数5〜50)、ポリエチレングリコールステアリルエーテル(エチレンオキサイド重合モル数5〜30)、ポリエチレングリコールラウリルエーテル(エチレンオキサイド重合モル数5〜30)、ポリエチレングリコールトリデシルエーテル(エチレンオキサイド重合モル数5〜30)、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル(エチレンオキサイド重合モル数2〜100)、ポリエチレングリコールオキチルフ

エニルエーテル(エチレンオキサイド重合モル数4〜50)等が挙げられる。

- [0065] ポリオキシアルキレングリコール化合物の第3のグループは、第1のグループと高級脂肪酸とのエステル化合物である。例えば、ポリエチレングリコールモノラウレート(エチレンオキサイド重合モル数2〜30)、ポリエチレングリコールモノステアレート(エチレンオキサイド重合モル数2〜50)、ポリエチレングリコールモノオレート(エチレンオキサイド重合モル数2〜50)等が挙げられる。

- [0066] 平均重合度が10〜500であるオレフィン化合物とは以下の式(4)で示される化合物である。

[化7]



(R_2 、 R_3 は水素、アルキル基、アリール基及びエーテル基からなる群より選ばれ、各々同一でも異なってもよい。 m は平均重合度で10〜500である。アルキル基は、例えばエチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基、セチル基、ステアリル基等であり、アリール基は、例えばフェニル基、*p*-ブチルフェニル基、*p*-オクチルフェニル基、*p*-ノニルフェニル基、ベンジル基、*p*-ブチルベンジル基、トリル基、キシリル基等である。またエーテル基は例えばエチルエーテル基、プロピルエーテル基、ブチルエーテル基等である。)

- [0067] 具体的にオレフィン化合物を構成するモノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-ペンテン、4-メチル-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ヘキセン、2, 3-ジメチル-2-ブテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等のオレフィン系モノマーが挙げられる。またはアレン、1, 2-ブタジエン、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、シクロペンタジエン等で表されるジオレフィン系モノマーも挙げられる。これらオレフィン系モノマー、ジオレフィン系モノマーの2種以上を共重合して得られる化合物であつてもかまわない。オレフィン化合物がジオレフィン系モノマーを重合して得られる化合物である場合は

熱安定性向上の観点から慣用の水素添加法を用いて炭素-炭素不飽和結合を極力少なくしたオレフィン化合物を用いる方が好ましい。

[0068] オレフィン化合物を構成するオレフィン単位の平均重合度 n は10〜500の間にある必要があり、好ましくは15〜300の範囲であり、さらに好ましくは15〜100の範囲である。平均重合度 n が10より小さい場合は長期の摺動特性が低下すると共に金型汚染性へも悪影響を与えるため好ましくない。 n が500より大きい場合は、初期の摺動特性が大きく低下するため好ましくない。

[0069] これら潤滑剤を用いる場合の配合割合は(A)、(B)及び(C)からなる樹脂成分100重量部に対して、好ましくは0.05〜20重量部であり、さらに好ましくは0.1〜10重量部、最も好ましくは0.1〜5重量部である。また、上記のシリコン化合物と潤滑剤は組み合わせて使用することで摺動相手材に対応した性能が得られる。

[0070] 本発明の樹脂組成物における(F)成分に用いられる無機充填剤は、繊維状、粒子状、板状及び中空状の充填剤が用いられる。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮、等の金属繊維等の無機質繊維があげられる。また、繊維長の短いチタン酸カリ、酸化亜鉛、酸化チタン等のウイスキーや針状ウォラストナイト(珪酸カルシウム)も含まれる。

[0071] 粉子状充填剤としては、黒鉛、カーボンブラック、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、ネフェリンサイナイト、クリストバライト、ウォラストナイト(珪酸カルシウム)、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、アルミナ、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、炭化珪素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末等があげられる。板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、各種金属箔があげられる。

中空状充填剤としては、ガラスチューブ、ガラスバルーン、シリカバルーン、シラスバルーン、金属バルーン等があげられる。これらの充填剤は1種又は2種以上を併用して使用することが可能である。

[0072] これらの充填剤は表面処理されたもの、表面処理されていないもの、何れも使用可能である。成形品表面の平滑性、機械的特性の面から表面処理の施されたものの使用が好ましい場合がある。表面処理剤としては従来公知のものが使用可能である。例えば、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系等の各種カップリング処理剤が使用できる。

具体的にはN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリスステアロイルチタネート、ジイソプロポキシアンモニウムエチルアセテート、n-ブチルジルコネート等が挙げられる。

[0073] これらの充填剤の粒子径は各々の充填剤の使用目的によって決まってくるため、特に規定されないが、その使用目的から以下の様に区分される。

(1) 成形品表面外観と摺動性の付与

成形品の表面外観と優れた摺動性を付与するという観点からは、無機充填剤の粒子径は体積平均粒子径で100 μ m以下のものが使用され、50 μ m以下が好ましく、30 μ m以下がより好ましい。この目的で好ましく用いられる無機充填剤は具体的には、チタン酸カリウイスカー、ウォラストナイト(針状、粒状)、炭酸カルシウム、タルク、黒鉛、ネフェリンサイナイト、ヒドロキシアパタイト、シリカ、カーボンブラック、カオリンが好ましく、チタン酸カリウイスカー、ウォラストナイト(針状、粒状)、炭酸カルシウム、タルク、カーボンブラックが特に好ましい。

[0074] (2) 剛性の付与

成形品に高いレベルの剛性を付与するという観点からは、ガラス繊維、ガラスフレーク、炭素繊維、マイカなどが用いられる。

[0075] (3) 導電性の付与

成形品に導電性を付与するという観点からは、カーボンブラック、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ、炭素繊維などが用いられる。

[0076] これら充填剤を用いる場合の添加割合はその目的により多岐にわたるが大略、(A)、(B)及び(C)からなる樹脂成分100重量部に対して、0.1〜150重量部の範囲で用いられ、好ましくは0.5〜100重量部の範囲である。0.5重量部未満では充填剤の補強効果が不十分であり、150重量部を超えると表面外観の悪化とともに成形加

工性や耐衝撃性が低下するため好ましくない。

- [0077] さらに本発明のポリオキシメチレン樹脂組成物は所望に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、従来ポリオキシメチレン樹脂で用いられる各種の添加剤(例えば、本明細書に記載されたもの以外の潤滑材、耐衝撃改良材、他樹脂、結晶核剤、離型剤、染料、顔料など)を用いることが出来る。
- [0078] 本発明の樹脂組成物の製造方法は一般的に使用されている溶融混練機を用いることができる。溶融混練機としてはニーダー、ロールミル、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機等上げることができる。このときの加工温度は180〜240℃であることが好ましい。品質や作業環境の保持のためには不活性ガスによる置換や一段及び多段ベントで脱気することが好ましい。
- [0079] 本発明の成形体は、射出成形法、ホットランナー射出成形法、アウトサート成形法、インサート成形法、ガスアシスト中空射出成形法、金型の高周波加熱射出成形法、圧縮成形法、インフレーション成形、ブロー成形、押出成形或いは押出成形品の切削加工等の成形法で成形される。
- [0080] かかる成形品は、その柔軟、制振・消音性能、高負荷条件下での摩擦摩耗性および耐オイル性などの特徴を生かして、ラッチ、ストッパー、ギア、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、フェルトクラッチ、アイドラギアー、プーリー、ローラー、コロ、キーステム、キートップ、シャッター、リール、シャフト、関節、軸、軸受け、ガイド等に代表される機構部品、金属や樹脂の基板・部品へアウトサート・インサート成形された部品、コネクタや端子のキャップに使用される。特に柔軟、制振・消音性能および高負荷条件下での摩擦摩耗性を生かしラッチ、ストッパー、消音ギヤに特に有用である。またヒンジ性能に優れる点でコネクタや端子のキャップ用途にも有用である。
- [0081] 上記成形品が好ましく使用される具体的な用途としては、以下の(1)〜(3)の用途が挙げられる。
- (1) プリンターおよび複写機に代表されるオフィスオートメーション機器用部品、VTR (Video Tape Recorder)、ビデオムービー、デジタルビデオカメラ、カメラおよびデジタルカメラに代表されるカメラまたはビデオ機器用部品、カセットプレイヤー、DAT、LD (Laser Disk)、MD (Mini Disk)、CD (Compact Disk) [CD-ROM (Read Only

Memory)、CD-R(Recordable)、CD-RW(Rewritable)を含む]、DVD(Digital Versatile Disk)[DVD-ROM、DVD-R、DVD-RW、DVD-RAM(Random Access Memory)、DVD-Audioを含む]、その他光ディスクドライブ、HDD、MFD、MO、ナビゲーションシステムおよびモバイルパーソナルコンピュータに代表される音楽、映像または情報機器、携帯電話およびファクシミリに代表される通信機器用部品などの電気・電子機器用部品。

[0082] (2)ドアロック、ドアハンドル、ウインドウレギュレータ、スピーカーグリル等に代表されるドア廻り部品、シートベルト用スリップリング、プレスボタン、スルーアンカー、タング等に代表されるシートベルト周辺部品、コンビスイッチ部品、スイッチ類およびクリップ類の部品などの自動車用部品。

[0083] (3)シャープペンシルのペン先およびシャープペンシルの芯を出し入れする機構部品、洗面台および排水口、排水栓開閉機構部品、自動販売機の開閉部ロック機構および商品排出機構部品、衣料用のコードストッパー、アジャスターおよびボタン、散水用のノズルおよび散水ホース接続ジョイント、階段手すり部および床材の支持具である建築用品、使い捨てカメラ、玩具、ファスナー、チェーン、コンベア、バックル、スポーツ用品、自動販売機、家具、楽器および住宅設備機器に代表される工業部品。

[0084] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。はじめに、実施例および比較例で使用する成分の内容と評価方法を以下に示す。

[使用成分の内容]

A. ポリオキシメチレン樹脂

a-1;熱媒を通すことのできるジャケット付き2軸のパドル型連続重合機を80℃に調整し、水+蟻酸=4ppmであるトリオキサンを40モル/hrで、同時に環状ホルマールとして1、3-ジオキソランを2モル/hrで重合機に供給した。また、重合触媒としてシクロヘキサンに溶解させた三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテラートをトリオキサン1モルに対し 5×10^{-5} モルになるように、また連鎖移動剤として、下記式(7)の両末端ヒドロキシル基水素添加ポリブタジエン(Mn=2330)をトリオキサン1モルに対し 1×10^{-3} モルになるように連続的にフィードし重合を行った。重合機から排出されたポリマーをトリエチルアミン1%水溶液中に投入し重合触媒の失活を完全に行った。続いて

、そのポリマーを濾過、洗浄し、濾過洗浄後の粗ポリオキシメチレン共重合体1重量部に対し、第4級アンモニウム化合物として、トリエチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム蟻酸塩を窒素の量に換算して20重量ppmになるよう添加し、均一に混合した後120℃で乾燥した。

[化8]



[0085] 次に、上記乾燥粗ポリオキシメチレン共重合体100重量部に対し、酸化防止剤としてトリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を0.3重量部、ステアリン酸カルシウム0.02重量部を添加し、ベント付き2軸スクリー式押出機に供給した。押出機中の熔融しているポリオキシメチレン共重合体に必要に応じて水および／またはトリエチルアミンを添加し、押出機の設定温度200℃、押出機における滞留時間5分で不安定末端部の分解を行った。不安定末端部の分解されたポリオキシメチレン共重合体はベント真空度20Torrの条件下に脱揮され、押出機ダイス部よりストランドとして押し出されペレタイズされた。得られたポリオキシメチレンブロック共重合体は曲げ弾性率2,550MPaで、メルトフローレート9.3g/10分(ASTM D-1238-57T)であった。

[0086] a-2;熱媒を通すことのできるジャケット付き2軸のパドル型連続重合機を80℃に調整し、水+蟻酸=4ppmであるトリオキサンを40モル/hrで、同時に環状ホルマールとして1,3-ジオキソランを2モル/hrで重合機に供給した。また、重合触媒としてシクロヘキサンに溶解下させた三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテラートをトリオキサン1モルに対し 5×10^{-5} モルになるように、また連鎖移動剤としてメチラル[(CH₃O)₂CH₂]をトリオキサン1モルに対し 2×10^{-3} モルになるように連続的にフィードし重合を行った。重合機から排出されたポリマーをトリエチルアミン1%水溶液中に投入し重合触媒の失活を完全に行った。続いて、そのポリマーを濾過、洗浄し、濾過洗浄後の粗ポリオキシメチレン共重合体1重量部に対し、第4級アンモニウム化合物として、トリエ

チル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム蟻酸塩を窒素の量に換算して20重量ppmになるよう添加し、均一に混合した後120℃で乾燥した。

[0087] 次に、上記乾燥粗ポリオキシメチレン共重合体100重量部に対し、酸化防止剤としてトリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を0.3重量部、ステアリン酸カルシウム0.02重量部を添加し、ベント付き2軸スクルー式押出機に供給した。押出機中の熔融しているポリオキシメチレン共重合体に必要に応じて水および／またはトリエチルアミンを添加し、押出機の設定温度200℃、押出機における滞留時間5分で不安定末端部の分解を行った。不安定末端部の分解されたポリオキシメチレン共重合体はベント真空度20Torrの条件下に脱揮され、押出機ダイス部よりストランドとして押し出されペレタイズされた。得られたポリオキシメチレン共重合体は曲げ弾性率2,600MPaで、メルトフローレート9.0g/10分(ASTM D-1238-57T)であった。

[0088] B. 芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも一個有する重合体

b-1: 窒素ガスで置換した攪拌機付きリアクターのシクロヘキサン溶媒中で、*n*-ブチルリチウムを重合開始剤として用い、B1-B2-B1構造を有するスチレンブタジエンランダム共重合体を重合した。その後、窒素ガスで置換された別のリアクターへ重合液を移送し、水素加圧下で水素添加触媒を用いてポリブタジエン部分のエチレン性不飽和基に水素添加を実行した。得られた水素添加重合体は、結合スチレン量70重量%、ポリマー中のブロックスチレン全ての含有量が5重量%であり、ブタジエン部分の1,2ビニル結合量が14重量%、GPCで測定した重量平均量は190,000でM_w/M_nは1.9であった。このポリマーのTan δピーク温度は15℃であった。

[0089] b-2: 窒素ガスで置換した攪拌機付きリアクターのシクロヘキサン溶媒中で、*n*-ブチルリチウムを重合開始剤として用い、B1-B2-B1構造を有するスチレンブタジエンランダム共重合体を重合した。その後、窒素ガスで置換された別のリアクターへ重合液を移送し、水素加圧下で水素添加触媒を用いてポリブタジエン部分のエチレン性不飽和基に水素添加を実施した。得られた水素添加重合体は、結合スチレン量68重量%、ポリマー中のブロックスチレン全ての含有量が13重量%であり、ブタジエン

部分の1, 2ビニル結合量が14重量%、GPCで測定した重量平均分子量は180, 000で M_w/M_n は1. 8であった。このポリマーの $\tan \delta$ ピーク温度は5℃であった。

[0090] b-3: スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(商品名ハイブラー5127、クラレ(株)製、 $\tan \delta$ ピーク温度10℃)

[0091] (C) オレフィン系樹脂

c-1: 無水マレイン酸変性エチレン-ブテン共重合体(商品名タフマーMH7010、三井化学(株)製、マレイン酸変性率0. 5重量%)

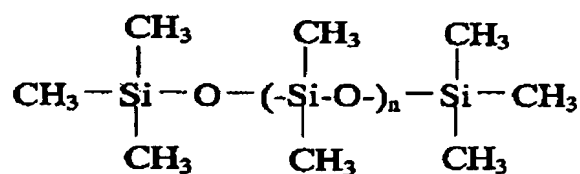
c-2: エチレン-ブテン共重合体(商品名タフマーA4090、三井化学(株)製)

[0092] (D) シリコングラフトポリオレフィン樹脂

d-1: ラボ・プラストミル(東洋精機(株)製)を用いて、5重量%のメタクリル酸メチルを含有するメルトインディックスMI (ASTM-D1238-57T) = 5g/10minのエチレン-メチルメタクリレート共重合体24gと、下記式(8)のシリコン化合物36gとを、温度=180℃、回転数=60rpmで20分間溶融混練することによって得られたポリオレフィンにシリコン化合物がグラフトした樹脂。

このシリコングラフト化ポリオレフィン系樹脂中のシリコン化合物のグラフト率は70重量%で、フリーのシリコン化合物は18重量%であった。

[化9]



(式中のシリコン化合物においては、シリコン化合物100モルに対して、式中のメチル基の5モルがジメチルビニル基で置換されており、nは約5000である。)

[0093] (E) 潤滑剤

e-1: ポリエチレングリコール(分子量6, 000)

e-2: セチルミリステアレート

(F) 無機充填剤材

f-1:ウォラストナイト(平均粒子径 $3\mu\text{m}$ 、アスペクト比3)

[0094] [評価方法]

(1)物性評価

実施例及び比較例で得られたペレットを 80°C で3時間乾燥した後、シリンダー温度 200°C に設定された5オンス成形機(東芝機械(株)製 IS-100E)を用いて、金型温度 70°C 、冷却時間30秒の条件で物性評価用試験片を成形した。この試験片を用いて下記の試験を行った。

- 1) 引張強度、伸度; ASTM D638に基づいて測定。
- 2) 曲げ強度、弾性率; ASTM D790に基づいて測定。
- 3) アイゾット衝撃強度; ASTM D256に基づいて測定。
- 4) 薄肉成形品剥離

実施例及び比較例で得られたペレットを 80°C で3時間乾燥した後、シリンダー温度 200°C に設定された(無機充填剤添加系は 220°C に設定)5オンス成形機(東芝機械(株)製IS-100GN)を用い金型温度 80°C 、射出圧力一定で、射出速度を変化させて、厚さ1mm、幅5mmの渦巻状の薄肉成形品を成形し、表面のハクリを評価した。評価の基準は以下の通りである。

- ◎; 射出速度80%でハクリが認められないもの
- ; 射出速度80%以上でハクリが認められるもの
- △; 射出速度40%以上でハクリが認められるもの
- ×; 射出速度20%以上でハクリが認められるもの

[0095] (2)損失係数

実施例及び比較例でえられたペレットを 80°C で3時間乾燥した後、シリンダー温度 200°C に設定された5オンス成形機(東芝機械(株)製 IS-100E)を用いて、金型温度 70°C 、冷却時間30秒の条件で、厚さ3.0mm×幅13mm×長さ175mmのダンベル成形品を作成した。この成形品を用い、無響音室にて、片方の端部を固定し、その固定端の根元をインパルスハンマーで打撃した際の放射音を測定し、小野測器社製の音響解析システムCF-5220により、ハンマーの加振力信号とマイクロホンの音圧信号との周波数応答関数を求めたものである。数値の大きい方が、制振性能

・消音性能に優れる。

[0096] (3) 摺動性能

(イ) 往復動摩擦摩耗試験

実施例及び比較例で得られたペレットを80℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度200℃に設定された1オンス成形機(東洋機械金属(株)製 TI-30G)で金型温度70℃、冷却時間20秒の条件で、厚さ3mmの平板を成形し試験片とした。この試験片を、往復動摩擦摩耗試験機(東洋精密(株)製 AFT-15MS型)を用いて荷重2kg、線速度30mm/sec、往復距離20mmおよび高負荷発熱条件対応として、60℃で5000回往復し、摩擦係数と摩耗量を測定した。相手材料としては、ポリオキシメチレン樹脂試験片(旭化成(株)製テナック-C4520を用いて成形した直径5mmの円筒状で先端R=2.5mm)を用いた。

[0097] (ロ) 軸穴融着試験

実施例及び比較例で得られたペレットを80℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度200℃に設定された1オンス成形機(東洋機械金属(株)製 TI30-G2)で金型温度40℃または60℃、冷却時間12秒の条件で、内径6mm、外径12mm、高さ17mmの円柱状プーリーを成形し、試験片とした。この試験片を軸穴摺動試験機(神鋼造機(株)製 樹脂製小型軸受摩擦磨耗試験機)を用いて、線速度92.7mm/sec、間欠(ON/OFF=60/30sec)一定で、OFF間にて荷重を変化させ、融着する時の荷重を求めた。固定軸(シャフト)には、外径6mmのテナックLA541Tを用いた。

[0098] (4) 消音性能

大蔵インダストリー社製噛み合い歯車騒音評価機を用い、回転数3000rpm、トルク150kg-cm、温度23℃の条件で稼働させ、小野測器社製騒音計で騒音測定範囲50Hz〜20kHz、測定モードA特性(人の耳で聞いた状態に近似)で測定を行った。測定に用いたギヤは歯数50、モジュール0.6、ピッチ円直径30mmφの平歯車を用いた。

[0099] (5) 耐オイル性

軸穴融着試験に用いた円柱プーリー内径6mm、外径12mm、高さ17mmの円柱状プーリーを用い、オレフィン系グリース(ダウ・コーニング・アジア社製モリコート(商

標)PG641)の入った容器に浸漬し、50℃のオーブンで500時間過熱処理を行った。その後、グリース浸漬前後の外形寸法をマイクロメーターで測定し、増加量を求めた。

◎ ;寸法増加が0～50 μm 未満

○ ;寸法増加が50～100 μm 未満

△ ;寸法増加が100～200 μm 未満

× ;寸法増加が200～300 μm 未満

××;寸法増加が300 μm 以上

[0100] [実施例1]

(a-1)成分のポリオキシメチレン樹脂45重量部及び(b-1)成分の芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも一個有する重合体55重量部、さらに(a-1)成分及び(b-1)成分の合計重量に対して、安定剤としてトリエチレングリコール-ビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.3重量%、ポリアミド66 0.05重量%、ステアリン酸カルシウム0.10重量%を加え、ブレンダーで均一ブレンドした。その後、200℃に設定されたL/D=42の25mm ϕ 二軸押出機を用いてスクリュウ回転数200rpm、10kg/hrで熔融混練を行った。押出された樹脂はストランドカッターでペレットとした。このペレットを用いて各種測定を行った結果を表1に示した。

[0101] [実施例2]

実施例1の(b-1)成分を40重量部に変更し、さらに(c-1)オレフィン系樹脂15重量部を加える以外は、実施例1と全く同様に実施した。結果を表1に示す。

[0102] [比較例1]

実施例1の(b-1)成分55重量部を(c-1)成分55重量部に変更する以外は、実施例1と全く同様に実施した。結果を表1に示す。

[比較例2]

実施例1の(b-1)成分55重量部を(b-3)成分55重量部に変更する以外は、実施例1と全く同様に実施した。結果を表1に示す。

[比較例3]

実施例2の(b-1)成分40重量部を(b-3)成分40重量部に変更する以外は、実施例1と全く同様に実施した。結果を表1に示す。

[0103] [実施例3]

実施例1にさらに(d-1)シリコングラフトポリオレフィン樹脂5重量部を添加する以外は、実施例1と全く同様に実施した。結果を表2に示す。

[実施例4]

実施例2にさらに(d-1)シリコングラフトポリオレフィン樹脂5重量部を添加する以外は、実施例2と全く同様に実施した。結果を表2に示す。

[実施例5]

実施例4にさらに(e-1)潤滑剤2重量部を添加する以外は、実施例4と全く同様に実施した。結果を表2に示す。

[実施例6]

実施例5の(e-1)成分2重量部を(e-2)成分2重量部に変更する以外は、実施例5と全く同様に実施した。結果を表2に示す。

[0104] [比較例4]

実施例3の(b-1)成分55重量部を(b-3)成分55重量部に変更する以外は、実施例3と全く同様に実施した。結果を表2に示す。

[比較例5]

実施例4の(b-1)成分40重量部を(b-3)成分40重量部に変更する以外は、実施例4と全く同様に実施した。結果を表2に示す。

[0105] [実施例7及び8]

実施例4の(b-1)および(c-1)成分を表3に示す量に変更する以外は、実施例4と全く同様に実施した。結果を表3に示す。

[0106] [比較例6]

実施例3の(b-1)成分55重量部を(c-1)成分55重量部に変更する以外は、実施例3と全く同様に実施した。結果を表3に示す。

[0107] [実施例9及び10]

実施例4の(c-1)成分を表3の如く、(c-1)成分と(c-2)成分を併用に変更し、あ

るいは(c-2)成分へ変更する以外は、実施例4と全く同様に実施した。結果を表3に示す。

[実施例11]

実施例4の(b-1)成分40重量部を(b-2)成分40重量部に変更する以外は、実施例4と全く同様に実施した。結果を表3に示す。

[0108] [実施例12]

(a-1)成分のポリオキシメチレン樹脂80重量部、(b-1)成分の芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも一個有する重合体20重量部、及び(d-1)シリコングラフトポリオレフィン3重量部、さらに(a-1)成分及び(b-1)成分の合計重量に対して、安定剤としてトリエチレングリコールビス-[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.3重量%、ポリアミド66 0.05重量%、ステアリン酸カルシウム0.10重量%を加え、ブレンダーで均一ブレンドした。その後、200℃に設定されたL/D=42の25mmφ二軸押出機を用いてスクリー回転数200rpm、10kg/hrで熔融混練を行った。押出された樹脂はストランドカッターでペレットとした。このペレットを用いて測定を行い、結果を表4に示す。

[0109] [実施例13]

実施例12の(b-1)成分を15重量部に変更し、さらに(c-1)オレフィン系樹脂5重量部を加える以外は、実施例12と全く同様に実施した。結果を表4に示す。

[実施例14]

実施例13の(a-1)成分80重量部を(a-1)成分40重量部及び(a-2)成分40重量部に変更する以外は、実施例13と全く同様に実施した。結果を表4に示す。

[実施例15]

実施例13の(a-1)成分80重量部を(a-2)成分80重量部に変更する以外は、実施例13と全く同様に実施した。結果を表4に示す。

[実施例16]

実施例13にさらに(f-1)成分5重量部を添加する以外は、実施例13と全く同様に実施した。結果を表4に示す。

[0110] [比較例7]

実施例12の(b-1)成分20重量部を(b-3)成分20重量部に変更する以外は、実施例12と全く同様に実施した。結果を表4に示す。

[比較例8]

実施例13の(b-1)成分15重量部を(b-3)成分15重量部に変更する以外は、実施例12と全く同様に実施した。結果を表4に示す。

[0111] [表1]

			実施例 - 1	実施例 - 2	比較例 - 1	比較例 - 2	比較例 - 3	
組成成分	(A)ポリオキシメチレン樹脂	(a-1) (重量部)	45	45	45	45	45	
		(a-2) (重量部)	—	—	—	—	—	
	(B)芳香族ビニル化合物—共役ジエン化合物共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体	(b-1) (重量部)	55	40	—	—	—	
		(b-2) (重量部)	—	—	—	—	—	
		(b-3) (重量部)	—	—	—	55	40	
	(C)オレフィン系樹脂	(c-1) (重量部)	—	15	55	—	15	
	(D)シリコングラフト化ポリオレフィン樹脂	(d-1) (重量部)	—	—	—	—	—	
(E)潤滑材	(e-1) (重量部)	—	—	—	—	—		
	(e-2) (重量部)	—	—	—	—	—		
(F)無機充填材	(f-1) (重量部)	—	—	—	—	—		
結果	物性・その他	引張強度(MPa)	20	18	15	16	15	
		引張伸度(%)	>200	>200	>200	>200	>200	
		曲げ強度(MPa)	18	16	13	14	14	
		曲げ弾性率(MPa)	510	470	320	440	420	
		アイゾット衝撃強度(J/m)	90	110	340	86	250	
		成形品ハクリ	○	○	○	○	○	
		損失係数(%) 23℃	14	13	3	32	18	
		60℃	11	11	5	20	14	
		消音性能(dB)	58	56	62	58	58	
		耐オイル性	◎	○	××	×	×	
果	対POM 摺動性	往復動摩擦摩耗試験	摩擦係数(μ)60℃、5000回	0.60	0.52	0.74	0.70	0.68
			摩耗量(μm)60℃、5000回	420	270	680	750	700
		軸穴融着試験	融着荷重(kg)	0.3	0.7	0.5	0.1	0.2

[0112] [表2]

			実施例 - 3	実施例 - 4	実施例 - 5	実施例 - 6	比較例 - 4	比較例 - 5	
組	(A)ポリオキシナフレン樹脂	(a-1) (重量部)	45	45	45	45	45	45	
		(a-2) (重量部)	—	—	—	—	—	—	
	(B)芳香族エーテル化合物—共役ジエンタマ共重合体ブロックを少なくとも1個する重合体	(b-1) (重量部)	55	40	40	40	—	—	
		(b-2) (重量部)	—	—	—	—	—	—	
		(b-3) (重量部)	—	—	—	—	55	40	
	成	(C)ポリフィン系樹脂	(c-1) (重量部)	—	15	15	15	—	15
(c-2) (重量部)			—	—	—	—	—	—	
(D) シリコングラフト化ポリオレフィン樹脂		(d-1) (重量部)	5	5	5	5	5	5	
(E)潤滑材		(e-1) (重量部)	—	—	2	—	—	—	
		(e-2) (重量部)	—	—	—	2	—	—	
(F)充填材		(f-1) (重量部)	—	—	—	—	—	—	
結	物性・その他	引張強度(MPa)	20	16	15	15	15	17	
		引張伸度(%)	>200	>200	>200	>200	>200	>200	
		曲げ強度(MPa)	17	15	15	15	13	14	
		曲げ弾性率(MPa)	500	420	410	441	350	430	
		アイソット衝撃強度(J/m)	100	105	110	120	340	130	
		成形品ハクリ	○	○	○	○	○	○	
		損失係数(%) 23℃	15	12	12	12	30	18	
		60℃	11	11	11	11	19	14	
		消音性能(dB)	52	51	51	50	54	53	
		耐オイル性	◎	○	○	○	×	×	
	果	対POM 摺動性	往復動摩擦係数(μ)60℃、5000回	0.30	0.20	0.18	0.19	0.34	0.19
			摩擦摩耗試験 摩耗量(μm)60℃、5000回	100	98	78	86	360	132
			軸穴摩擦着試験 融着荷重(kg)	1.0	1.2	1.4	1.3	0.3	0.4

[0113] [表3]

			実施例 - 7	実施例 - 8	比較例 - 6	実施例 - 9	実施例 - 10	実施例 - 11
組成	(A)ポリアシメチレン樹脂	(a-1) (重量部)	45	45	45	45	45	45
		(a-2) (重量部)	—	—	—	—	—	—
	(B)芳香族ビニル化合物—共役シエンランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体	(b-1) (重量部)	25	15	—	40	40	—
		(b-2) (重量部)	—	—	—	—	—	40
		(b-3) (重量部)	—	—	—	—	—	—
	(C)オレフィン系樹脂	(c-1) (重量部)	30	40	55	7.5	—	—
		(c-2) (重量部)	—	—	—	7.5	15	15
	(D) シリコングラフト化ポリアレフィン樹脂	(d-1) (重量部)	5	5	5	5	5	5
	(E)潤滑剤	(e-1) (重量部)	—	—	—	—	—	—
		(e-2) (重量部)	—	—	—	—	—	—
	(F)充填材	(f-1) (重量部)	—	—	—	—	—	—
結果	物性・その他	引張強度(MPa)	16	15	14	16	16	16
		引張伸度(%)	>200	>200	>200	>200	>200	>200
		曲げ強度(MPa)	14	13	12	15	14	14
		曲げ弾性率(MPa)	390	350	310	420	400	410
		アイソット衝撃強度(J/m)	120	180	340	98	90	110
		成形品ハクリ	○	○	○	○	○	○
		損失係数(%) 23℃	9	5	3	12	12	13
		60℃	9	8	7	11	11	11
		消音性能(dB)	52	56	62	51	52	51
		耐オイル性	△	×	×	○	○	○
	対 P O M 摺動性	往復動摩擦係数(μ)60℃、5000回	0.21	0.21	0.23	0.20	0.21	0.19
		摩擦摩耗試験 摩耗量 (μ m)60℃、5000回	120	180	360	100	110	100
		軸穴融着試験 融着荷重(kg)	1.0	0.9	0.8	1.2	1.2	1.2

[0114] [表4]

			実施例 - 12	実施例 - 13	実施例 - 14	実施例 - 15	実施例 - 16	比較例 - 7	比較例 - 8
組成	(A)ポリオキシメチレン樹脂	(a-1) (重量部)	80	80	40	—	80	80	80
		(a-2) (重量部)	—	—	40	80	—	—	—
	(B)芳香族エーテル化合物—共役シエンタンタム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体	(b-1) (重量部)	20	15	15	15	15	—	—
		(b-2) (重量部)	—	—	—	—	—	—	—
		(b-3) (重量部)	—	—	—	—	—	20	15
	(C)オレフィン系樹脂	(c-1) (重量部)	—	5	5	5	5	—	5
		(c-2) (重量部)	—	—	—	—	—	—	—
	(D)シリコンラフト化ポリオレフィン樹脂	(d-1) (重量部)	3	3	3	3	3	3	3
	(E)潤滑剤	(e-1) (重量部)	—	—	—	—	—	—	—
		(e-2) (重量部)	—	—	—	—	—	—	—
	(F)充填材	(f-1) (重量部)	—	—	—	—	5	—	—
物性・その他	引張強度(MPa)		31	28	32	36	40	31	29
	引張伸び(%)		82	74	60	56	44	100	110
	曲げ強度(MPa)		50	44	52	55	60	48	44
	曲げ弾性率(MPa)		1520	1000	1300	1500	1200	1500	1340
	アイゾット衝撃強度(J/m)		45	48	45	35	31	55	59
	成形品ハクリ		○	○	○	△	○	○	○
	損失係数(%)	23℃	5	5	5	5	5	8	8
		60℃	8	9	9	8	8	10	9
	消音性能(dB)		58	57	58	63	59	62	61
	耐オイル性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
果	対POM摺動性	往復動摩擦係数(μ)60℃、5000回	0.14	0.15	0.19	0.21	0.14	0.37	0.36
		摩擦摩耗試験 摩耗量(μm)60℃、5000回	60	80	90	130	70	230	200
		軸穴融着試験 融着荷重(kg)	1.9	2.2	1.9	1.7	2.4	1.3	1.5

産業上の利用の可能性

[0115] 本発明は、ポリオキシメチレン樹脂に優れた柔軟性、制振・消音性、高負荷条件下での摩擦摩耗性および耐オイル性を付与した組成物を提供する。この組成物を成形、切削、または成形・切削加工して得られる機構部品(ギヤ、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、関節、軸、軸受け、キーステム及びキートップからなる群から選ばれる少なくとも一種)、アウトサートシャーシの樹脂部品、シャーシ、トレイ及び側板からなる群から選ばれた少なくとも一種の部品は下記の用途に使用される。

- (1) プリンター及び複写機に代表されるOA機器に使用される部品
- (2) VTRおよびビデオムービーに代表されるビデオ機器に使用される部品
- (3) カセットプレーヤー、LD、MD、CD(含CD-ROM、CD-R、CD-RW)、DVD(含DVD-ROM、DVD-R、DVD-RAM、DVD-Audio)、ナビゲーションシステム

およびモバイルコンピューターに代表される音楽、映像、または情報機器に使用される部品

(4) 携帯電話、およびファクシミリに代表される通信機器に使用される部品

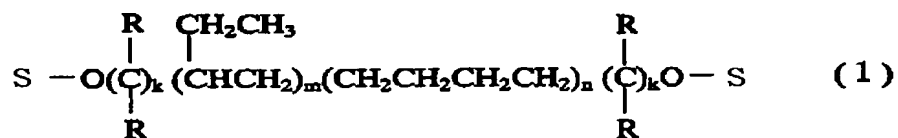
(5) 自動車内外装部品に使用されるクリップ、スルーアンカー、タンク、燃料タンク、燃料タンクおよびその周辺部品に使用される部品

(6) 使い捨てカメラ、玩具、ファスナー、コンベア、バックル、および住設機器に代表される工業雑貨に使用される部品

請求の範囲

- [1] (A) ポリオキシメチレン樹脂;
 (B) 粘弾性スペクトルにおける $\tan \delta$ の主分散ピークが60℃以下の水素添加された芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも一個有する重合体;及び任意に、
 (C) ポリオレフィン系樹脂を含み、
 (A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して、(A)が10-99.5重量部、(B)+(C)が0.5-90重量部の範囲であり、かつ(B)/(C)の重量比が100/0-20/80の範囲である、ポリオキシメチレン樹脂組成物。
- [2] (A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して、さらに(D)シリコングラフト化ポリオレフィン樹脂0.1-30重量部を添加してなる、請求項1に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
- [3] (A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して、さらに(E)潤滑剤0.05-20重量部および/または(F)無機充填材0.1-150重量部を添加してなる、請求項1または2に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
- [4] (A) ポリオキシメチレン樹脂が、下記式(1)で表される数平均分子量10,000-500,000のポリオキシメチレンブロック共重合体(A-1)である、請求項1-3の何れか1項に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

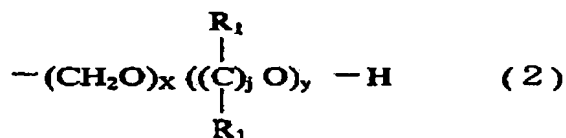
[化1]



(式中、S以外(以下Tブロックという)は、 $m=2-98$ モル%、 $n=2-98$ %、 $m+n=100$ モル%であり、 m は n に対してランダムあるいはブロックで存在し、数平均分子量500-10,000である両末端をヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエン残基(但し、Tブロックはヨウ素価 $20\text{g-I}_2/100\text{g}$ 以下の不飽和結合をもつものである。であってもよい)である。 $k=2-6$ から選ばれる整数であり、2つの k は各々同一であ

っても異なってもよい。Rは水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基からなる群から選ばれた基であって、各々同一であっても異なってもよい。Sブロックは、下記式(2)で表されるポリオキシメチレン共重合体残基である。

[化2]



(R₁は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基からなる群から選ばれた基であって、各々同一であっても異なってもよい。jは2〜6から選ばれる整数である。x=95〜99.9モル%、y=5〜0.1モル%、x+y=100モル%、yはxに対してランダムに存在する。式(1)中の2つのSブロックの平均の数平均分子量は5,000〜250,000である。))

[5] (A) ポリオキシメチレン樹脂が、オキシメチレン基を主たる繰り返し単位とし、炭素数2以上のオキシアルキレン基をオキシメチレン基に対して、0.1〜10モル%を含有するポリオキシメチレン共重合体(A-2)と前記(A-1)との併用であり、その重量比(A-1)/(A-2)が100/0〜10/90の範囲である、請求項4に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

[6] (B) 水素添加された芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも一個有する重合体が、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックB1(ビニル芳香族化合物の含有量が少なくとも90重量%以上である)と、少なくとも1個のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックB2(ビニル芳香族化合物の含有量が3重量%以上、90重量%未満である)とからなるブロック共重合体であり、

ビニル芳香族化合物の含有量が50〜90重量%の範囲であり、かつ粘弾性スペクトルにおけるtan δの主分散ピークが60℃〜−30℃の範囲である、請求項1〜5の何れか1項に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

[7] (C) ポリオレフィン系樹脂が、α, β-不飽和カルボン酸及び/又はそれらの酸無

水物による変性体である、請求項1〜6の何れか1項に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

- [8] 請求項1〜7の何れか1項に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物を成形、切削、または成形・切削加工して得られる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L59/00, C08L53/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-226558 A (Asahi Kasei Corp.), 21 August, 2001 (21.08.01), Claims; Par. Nos. [0018] to [0021]; formulas 1, 2 (Family: none)	1, 3-8 2
Y	JP 2002-256134 A (Asahi Kasei Corp.), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims; Par. Nos. [0034] to [0035] & US 2002/0123570 A1 & DE 10162903 A1	2
P, X	JP 2004-2816 A (Asahi Kasei Corp.), 08 January, 2004 (08.01.04), Claims; Par. Nos. [0031] to [0032] (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 December, 2004 (21.12.04)

Date of mailing of the international search report
11 January, 2005 (11.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014925

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2001/009213 A1 (Asahi Kasei Corp.), 08 February, 2001 (08.02.01), Claims; pages 21, 27 & US 2002/0016395 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L59/00、C08L53/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-226558 A (旭化成株式会社) 2001.08.21、特許請求の範囲、【0018】-【0021】、[式1]、[式2] (ファミリーなし)	1、3-8
Y		2
Y	JP 2002-256134 A (旭化成株式会社) 2002.09.11、特許請求の範囲、【0034】-【0035】 & US 2002/0123570 A1 & DE 10162903 A1	2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)...

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せにより進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.12.2004

国際調査報告の発送日

11.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2004-2816 A (旭化成株式会社) 2004. 01. 08、特許請求の範囲、【0031】-【0032】 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2001/009213 A1 (旭化成株式会社) 2001. 02. 08、特許請求の範囲、第21頁、第27頁 & US 2002/0016395 A1	1-8